



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

INPIINSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa

N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**page 1/2****BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • 8 / 210502

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE **25 NOV 2003**LIEU **75 INPI PARIS 26Bis SP**

N° D'ENREGISTREMENT

0313805

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

25 NOV. 2003

PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier

(facultatif) AM 1991 - TS/fo

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**■ ATOFINA
Département Propriété Industrielle
Monsieur Tarek SARRAF
4 - 8, cours Michelet
LA DEFENSE 10
92091 PARIS LA DEFENSE
■**Confirmation d'un dépôt par télécopie**☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie**2 NATURE DE LA DEMANDE****Cochez l'une des 4 cases suivantes**

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen Demande de brevet initiale

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)FIBRE ORGANIQUE A BASE DE RESINE EPOXY ET D'AGENT REGULATEUR DE RHEOLOGIE ET TISSUS
CORRESPONDANTS**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ****OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE****LA DATE DE DÉPÔT D'UNE****DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE**

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»**5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)**☒ **Personne morale**☐ **Personne physique**Nom
ou dénomination sociale

ATOFINA

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

3 1 9 6 3 2 7 9 0

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

4-8, cours Michelet

Code postal et ville

9 2 8 0 0 PUTEAUX

Pays

FRANCE

Nationalité

Française

N° de téléphone (facultatif)

01 49 00 80 80

N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES PIÈCES
DATE **25 NOV 2003**
LIEU **75 INPI PARIS 26Bis SP**
N° D'ENREGISTREMENT **0313805**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom	SARRAF	
Prénom	Tarek	
Cabinet ou Société	ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	10633	
Adresse	Rue	DRDC / DPI 4 - 8, cours Michelet - LA DEFENSE 10
	Code postal et ville	92 019 11 PARIS LA DEFENSE Cedex
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 81 87	
N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87	
Adresse électronique (facultatif)	tarek.sarraf@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Tarek SARRAF		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI Canté

FIBRE ORGANIQUE A BASE DE RESINE EPOXY ET D'AGENT REGULATEUR DE RHEOLOGIE ET TISSUS CORRESPONDANTS

5 La présente invention se rapporte au domaine des matériaux composites à base de fibres de renfort et de résines thermodures en particulier aux matériaux composites à base de résines thermodures comprenant un agent régulateur de rhéologie, présentant un comportement thermoplastique et pouvant être transformées en fils pouvant être tissés ou tricotés.

10 Un matériau composite selon l'invention est constitué d'une matrice organique et d'un renfort inorganique ou organique pouvant se présenter sous forme de fibres ou de textiles. La matrice organique pouvant être un matériau thermodur tel que décrit ci-après.

15 Un matériau thermodur est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel. Les matériaux thermodurs peuvent être obtenus par exemple par réaction d'une résine thermodurcissable telle qu'un époxy avec un durcisseur de type amine. Les matériaux thermodurs présentent de nombreuses propriétés permettant leur utilisation comme
20 adhésifs structuraux ou comme matrice pour des matériaux composites ou encore dans les applications de protection de composants électroniques.

25 La fibre de renfort, qui peut comporter plusieurs milliers de filaments améliore les caractéristiques mécaniques de la structure composite. Elle peut être composée de verre, de carbone, d'aramide ou de tous autres matériaux organiques ou inorganiques apportant les caractéristiques recherchées.

30 Les matériaux époxy ont une densité de réticulation élevée, ce qui leur assure une température de transition vitreuse (T_g) élevée, qui confère au matériau d'excellentes propriétés thermomécaniques. Plus la densité de réticulation est élevée, plus haute est la T_g du matériau et par conséquent meilleures sont les propriétés thermomécaniques et plus haute est la température limite d'utilisation du matériau. Néanmoins leur mise en œuvre reste très délicate car ce sont des liquides avant réaction, ce qui rend leur manipulation difficile. La réalisation de composites par les techniques

habituellen présente des difficultés comme la gestion du stade B. En effet, le procédé habituellement utilisé par l'homme du métier passe par une étape de mouillage des fibres par la résine époxy avec une perte de matière due au phénomène de goutte observé, phénomène directement relié à la faible
5 cohésion de la résine liquide.

Cette étape de mouillage est suivie d'une étape de pré-cuisson pour amener la résine thermodure à une conversion intermédiaire appelée stade B permettant une manipulation plus aisée. Ces différents procédés sont par exemple décrits dans l'ouvrage de Maurice Reyne « Technologie des
10 composites » édition HERMES, 1998.

La demanderesse vient de trouver que des formulations spécifiques à base de matériaux thermodurcissables et d'agents régulateurs de rhéologie peuvent être transformées en filaments ou mèches et pouvant être tissés ou tricotés conjointement avec des fibres organiques ou inorganiques. Ceci permet
15 d'obtenir des tissus ou des tricotages pouvant être manipulés avec une grande facilité et pouvant subir un procédé de compression à chaud pour être mise en forme et pour permettre la réaction de la formulation de matériaux thermodurcissables et d'agents régulateurs de rhéologie conduisant au matériau composite final.

20 Les formulations de l'invention comprennent une résine thermodurcissable et un copolymère à blocs ayant au moins un bloc miscible avec ladite résine, par exemple constitué majoritairement de motifs méthacrylate de méthyle, utilisé comme un agent de contrôle de la rhéologie et au moins un bloc non miscible. Ces matériaux peuvent être fabriqués par
25 dissolution du copolymère dans la résine thermodurcissable suivie par l'ajout du durcisseur. Cette dissolution peut être par exemple réalisée par la technique d'extrusion. La technique d'extrusion permet aussi la production de filaments pouvant être transformés en mèches. Ces mèches de formulations de résines époxydes liquides et de copolymères à bloc présentent un comportement
30 thermoplastique et sont tissées ou tricotées avec des fibres de renforts.

Le premier objet de l'invention est une fibre organique constituée d'une résine thermodurcissable et d'un agent de contrôle de la rhéologie pouvant être

obtenue par extrusion, par exemple à partir d'une formulation à base de matériaux thermodurcissables et d'agents régulateurs de rhéologie.

Un autre objet de l'invention est un tissu ou tricot obtenu selon le mode suivant :

5 a. Tissage ou tricotage des filaments ou fibres de l'invention avec des fibres de verre ou de carbone ou de tous autres types de matériaux organiques et inorganiques.

10 b. Réalisation des structures souhaitées avec le semi-produit obtenu en a selon des techniques habituelles de mise en œuvre de semi-produits pour composites thermodurs, comme le drapage, le moulage, ou la réalisation de systèmes sandwich.

c. Réaction de la formulation pour obtenir un matériau composite, selon les techniques habituelles de mise en œuvre des matériaux composites thermodurs, comme le formage à chaud.

15 La formulation de l'invention comprend :

- de 10 à 99 % en poids du poids total de la formulation d'au moins une résine thermodurcissable (I)

20 - de 1 à 80% en poids du poids total de la formulation d'un agent de contrôle de rhéologie (II) comprenant par exemple au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels:

➤ chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une ou plusieurs molécules intermédiaires reliées à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,

25 ➤ M est un polymère miscible avec la résine thermodurcissable, par exemple un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère (obtenu par la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins 50 % en poids de méthacrylate de méthyle) comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,

30 ➤ B est un polymère incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse (Tg) est inférieure à la température d'utilisation du matériau thermodur,

➤ S est un polymère incompatible avec la résine thermodurcissable (I), et le bloc B et sa Tg ou sa température de fusion (Tf) est supérieure à la Tg de B,

- de 0 à 50 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un matériau (III), choisi parmi les thermoplastiques, les additifs cœur-écorce, les élastomères fonctionnalisés, les copolymères S-B et les caoutchoucs réactifs ATBN ou CTBN.

La formulation de l'invention présente un comportement thermoplastique et peut être mise en œuvre par les techniques habituelles de transformation de matériaux thermoplastiques mais ayant la faculté de réagir pour former un matériau thermodur. Cette formulation peut pendant la réaction se trouver dans un état parfaitement liquide ou caoutchouteux.

S'agissant du matériau thermodur il est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel.

A titre d'exemples on peut citer les cyanoacrylates, les bismaleimides et les résines époxy réticulées par un durcisseur.

Parmi les cyanoacrylates on peut citer les esters cyanoacryliques qui sont des matériaux thermodurs obtenus par polymérisation du monomère $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ avec différents groupements R possibles (sans nécessité d'ajouter un durcisseur).

Les formulations thermodurcissables de type bismaléimide sont par exemple :

méthylènedianiline + benzophenone dianhydride + nadic imide
 méthylènedianiline + benzophenone dianhydride + phenylacetylene
 méthylènedianiline + anhydride maléique + maléimide.

Le matériau thermodur provient avantageusement de la réaction d'une résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur. Il est défini aussi comme tout produit de la réaction d'un oligomère porteur de fonctions oxirane et d'un durcisseur. De par les réactions mises en jeu lors de la réaction de ces résines époxy on aboutit à un matériau réticulé correspondant à un réseau

tridimensionnel plus ou moins dense selon les caractéristiques de base des résines et durcisseurs employés.

On entend par **résine époxy**, désignée ci-après par E, tout composé organique possédant au moins deux fonctions de type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle. Le terme "résines époxy" désigne toutes les résines époxy usuelles liquides à température ambiante (23°C) ou à température plus élevée. Ces résines époxy peuvent être monomériques ou polymériques d'une part, aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques d'autre part. A titre d'exemples de telles résines époxy, on peut citer le diglycidyl éther de résorcinol, le diglycidyl éther de bisphénol A, le triglycidyl p-amino phénol, le diglycidyléther de bromo-bisphénol F, le triglycidyléther de m-amino phénol, le tétraglycidyl méthylène dianiline, le triglycidyl éther de (trihydroxyphényl) méthane, les polyglycidyl éthers de phénol-formaldéhyde novolac, les polyglycidyls éthers d'orthocrésol novolac et les tétraglycidyl éthers de tétraphényl éthane. Des mélanges d'au moins deux de ces résines peuvent aussi être utilisés.

On préfère les résines époxy possédant au moins 1,5 fonctions oxirane par molécule et plus particulièrement les résines époxy contenant entre 2 et 4 fonctions oxirane par molécule. On préfère également les résines époxy possédant au moins un cycle aromatique comme les diglycidyls éthers de bisphénol A.

S'agissant du durcisseur de manière générale on utilise comme durcisseurs les durcisseurs des résines époxy qui réagissent à température ambiante ou à des températures supérieures à la température ambiante. A titre d'exemples non limitatifs on peut citer :

- Les anhydrides d'acide; parmi lesquels l'anhydride succinique,
- Les polyamines aromatiques ou aliphatiques, parmi lesquelles la diamino diphényl sulphone (DDS) ou encore la méthylène dianiline ou encore la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA),
- La dicyandiamide et ses dérivés.
- Les imidazoles
- Les acides polycarboxyliques

- Les polyphénols.

On entend par agent de contrôle de rhéologie, un composé qui, mélangé avec le matériau thermodurcissable, permet à ce dernier de pouvoir être transformé par toutes les techniques de mise en œuvre des thermoplastiques tout en conservant la faculté de réagir pour former un matériau thermodur. Avantageusement, on choisira un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M ou M-B-M dans lesquels :

- chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une ou plusieurs molécules intermédiaires reliées à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
- M est un polymère miscible avec la résine thermodurcissable. De préférence, M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 20% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant le bloc M peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. Par monomère réactif on entend : un groupement chimique capable de réagir avec les fonctions oxiranes des molécules époxy ou avec les groupements chimiques du durcisseur. A titre d'exemples non limitatifs de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions amines, les fonctions carboxy. Le monomère réactif peut être l'acide (méth)acrylique ou tout autre monomère hydrolysable conduisant à ces acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc M on peut citer à titre d'exemples non limitatifs le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertibutyle. Pour certaines applications exigeant une température d'utilisation du matériau composite élevée, il est préférable d'utiliser un bloc M constitué majoritairement de PMMA syndiotactique à au moins 75 % ce qui permet d'obtenir un bloc PMMA du copolymère avec une Tg élevée et ainsi conserver une température d'utilisation du matériau composite élevée.
- Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C. Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est

choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la Tg est la plus faible, par exemple le
 5 polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90°C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2 (vers 0°C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénation selon les techniques habituelles. Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être aussi un (méth)acrylate d'alkyle. Les Tg correspondantes sont indiquées entre parenthèses après le monomère
 10 utilisé : l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate de butyle, (-45°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-60°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C) et le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C). On utilise avantageusement l'acrylate de butyle. Les acrylates de B sont différents de ceux du bloc M pour respecter la condition de B et M incompatibles. De préférence les blocs B sont constitués en majorité de
 15 polybutadiène-1,4. B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse Tg est inférieure à la température d'utilisation du matériau thermodur,

➤ S est incompatible avec la résine thermodurcissable, et le bloc B et sa Tg ou sa température de fusion Tf est supérieure à la Tg de B. La Tg ou
 20 la Tf de S est avantageusement supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C . A titre d'exemples de blocs S on peut citer ceux qui dérivent de composés vinylaromatiques tels que styrène, α -méthyl styrène, vinyltoluène, et celles qui dérivent d'alkyl esters des acides acrylique et/ou méthacrylique ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle.

25 Le copolymère S-B-M, B-M ou M-B-M a une masse molaire moyenne en masse qui peut être comprise entre 10 000 g/mol et 500 000 g/mol, de préférence comprise entre 20 000 et 200 000 g/mol. Avantageusement, exprimée en fraction massique dont le total est 100%, sa composition sera :

Pour M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

30 Pour B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

Pour S : entre 10 et 88% et de préférence entre 15 et 85%.

Les copolymères blocs utilisés dans la composition de la présente invention peuvent être fabriqués par exemple par polymérisation anionique selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987 ou encore par polymérisation radicalaire contrôlée.

5 Avantageusement la proportion d'agent rhéologique est de 10 à 60% pour respectivement 90 à 40% de résine thermodure.

Selon une forme préférée de l'invention l'agent de contrôle de rhéologie comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un copolymère bloc S-B. Il comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc
10 S-B pour respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

S'agissant du dibloc S-B les blocs S et B sont incompatibles et ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du tribloc S-B-M. Les blocs S et B peuvent être identiques ou différents des autres blocs S et B présents dans les autres copolymères
15 blocs du modifiant choc dans le matériau thermodur.

 Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en masse qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 5 et
20 60%.

 De plus l'avantage de ces compositions est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. En effet les S-B-M sont en général préparés à partir des S-B et la réaction conduit souvent à un mélange de S-B et S-B-M qu'on sépare ensuite pour disposer de S-B-M.

25 Selon une forme avantageuse une partie du S-B-M peut être remplacée par un dibloc S-B. Cette partie peut être jusqu'à 70% en poids du S-B-M.

 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie du tribloc S-B-M par un pentabloc M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M. Ils peuvent être préparés par polymérisation anionique comme les di ou triblocs cités plus haut
30 mais en utilisant un amorceur difonctionnel. La masse molaire moyenne en nombre de ces pentablocs est dans les mêmes intervalles que celle des triblocs S-B-M. La proportion des deux blocs M ensemble, des deux blocs B ou S

ensemble est dans les mêmes intervalles que les proportions de S, B et M dans le tribloc S-B-M.

Les formulations de l'invention peuvent être préparées par mélange de la résine thermodure non encore réticulée à l'aide d'un dispositif de mélange conventionnel. On pourra utiliser toutes les techniques thermoplastiques permettant de réaliser un mélange homogène entre la résine thermodurcissable et l'agent de contrôle telles que l'extrusion. Le produit obtenu se présentera sous forme de filament ou de mèche. Le matériau ainsi obtenu non réagi ou partiellement réagi pourra ainsi se présenter sous la forme d'un matériau caoutchoutique manipulable. Cette mise en œuvre se fera à une température ou la cinétique de réaction du matériau thermodurcissable est lente. Dans l'étape [c], au cours de la mise en œuvre sous la forme d'objet fini et par simple augmentation de la température la résine thermodurcissable sera transformée en matériau thermodur. Lors de l'augmentation de température le matériau caoutchoutique en cours de réaction pourra selon la nature de la résine (II) et de l'agent (I) utilisé repasser à l'état liquide ou rester à l'état caoutchoutique.

Il est évident que cette invention peut être appliquée à une résine liquide réactive pouvant former après réaction un polymère linéaire ou branché présentant un comportement thermoplastique. On peut avec succès appliquer cette démarche par exemple aux résines acryliques sans sortir du cadre de l'invention.

Les objets finis de l'invention peuvent être utilisés dans diverses applications, comme dans les domaines du sport, de l'industrie, de l'automobile, de l'électronique, de l'aéronautique.

25 Conditions de cuisson :

Ce sont les conditions habituelles.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant dans la formulation les additifs habituels, tels que des thermoplastiques comme les polyethersulfones, les polysulfones, les polyetherimides, les polyphénylène éthers, des élastomères liquides ou des modifiant-chocs de type cœur-écorce. Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

On a utilisé les produits suivants :

Résine époxy : il s'agit d'un éther diglycidique du Bisphénol A (**DGEBA**) de masse molaire 383 g/mol avec un nombre moyen de groupe hydroxyle pour un groupe époxy de $n = 0.075$, commercialisé par la société VANTICO sous la référence commerciale LY556.

5 Durcisseur : il s'agit d'un durcisseur **amine** qui est une diamine aromatique, la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) commercialisé par la société Lonza sous la référence commerciale LONZACURE M-DEA. Ce produit est caractérisé par un point de fusion compris entre 87°C et 90°C et une masse molaire de 310 g/mol.

10 **SBM1** : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du polyméthacrylate de méthyle. SBM1 contient 22% en fraction massique de polystyrène, 9% en fraction massique de polybutadiène et 69% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de
15 masse molaire moyenne en masse 7 000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 11 000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en masse 84 000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749-987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la
20 troisième de 130°C.

SBM2 : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du PMMA contenant 12% en fraction massique de polystyrène, 18% en fraction massique de polybutadiène et 70% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique
25 successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en masse 14 000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 22 000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en masse 85 000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749-987. Ce produit présente trois transitions vitreuses,
30 l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

Conditions de cuisson :

Les mélanges sont cuits pendant 2 heures à 220°C.

Mesure de la température de relaxation mécanique principale, $T\alpha$ par analyse thermomécanique :

La mesure de $T\alpha$ a été réalisée par analyse mécanique dynamique sur les échantillons post-cuits à l'aide d'un appareil Rhéométrics (Rheometrics Solid Analyser RSAII). Les échantillons de forme parallélépipédique ($1 \times 2,5 \times 34 \text{ mm}^3$) sont soumis à un balayage en température entre 50 et 250°C à une fréquence de traction de 1Hz. La température de transition vitreuse est prise au maximum de $\tan \sigma$.

10 Exemple 1 (selon l'invention)

Un précurseur époxyde DGEBA de la société DOW de masse 383 g/mol est mélangé à la stœchiométrie avec un durcisseur amine MDEA. Ce mélange est réalisé en extrudeuse bi vis corotative de type Werner 40 avec ajout de 40 % de SBM1. Le jonc obtenu présentant un diamètre de 1 mm est bobiné en sortie d'extrudeuse. Ce jonc est co-tissé avec une fibre de verre de la société Owens Corning de tex 1200 présentant un ensimage de type 121A – RX. Le ratio verre sur formulation est de 1,5. Le co-tissé obtenu est facilement manipulable et ne présente aucun phénomène de goutte. Le co-tissé obtenu est placé sous presse pendant 2 heures à 220°C. Après refroidissement la T_g obtenue est de 165°C et la $T\alpha$ obtenue est de 172°C. Le matériau composite obtenu ne présente aucun gonflement dans le toluène.

Exemple 2 (selon l'invention)

Un précurseur époxyde DGEBA de la société DOW de masse 383 g/mol est mélangé à la stœchiométrie avec un durcisseur amine MDEA. Ce mélange est réalisé en extrudeuse bi vis corotative de type Werner 40 avec ajout de 40 % de SBM2. Le jonc obtenu présentant un diamètre de 1 mm est bobiné en sortie d'extrudeuse. Ce jonc est co-tissé avec une fibre de verre de la société Owens Corning de tex 1200 présentant un ensimage de type 121A – RX. Le ratio Verre sur formulation est de 1,5. Le co-tissé obtenu est facilement manipulable et ne présente aucun phénomène de goutte. Le co-tissé obtenu est placé sous presse pendant 2 heures à 220°C. Après refroidissement la T_g

obtenue est de 164,8°C et la T_{α} obtenue est de 171,5°C. Le matériau composite obtenu ne présente aucun gonflement dans le toluène.

Exemple 3 (comparatif)

5 Un précurseur époxyde DGEBA de la société DOW de masse 383 g/mol est mélangé à la stœchiométrie avec un durcisseur amine MDEA. Ce mélange est réalisé en extrudeuse bi vis corotative de type Werner 40 avec ajout de 40 % de SBS finaclear 520 de la société ATOFINA. Le matériau en sortie d'extrudeuse ne peut pas être granulé car il ne présente aucune tenue à l'état
10 fondu.

Exemple 4 (comparatif)

 Un précurseur époxyde DGEBA de la société DOW de masse 383 g/mol est mélangé à la stœchiométrie avec un durcisseur amine MDEA. Ce mélange
15 est réalisé en extrudeuse bi vis corotative de type Werner 40 avec ajout de 40 % de D320 de la société ATOFINA. Le matériau en sortie d'extrudeuse ne peut pas être granulé car il ne présente aucune tenue à l'état fondu.

Exemple 5 (selon l'invention)

20 Un précurseur époxyde DGEBA de la société DOW de masse 383 g/mol est mélangé à la stœchiométrie avec un durcisseur amine MDEA. Ce mélange est réalisé en extrudeuse bi vis corotative de type Werner 40 avec ajout de 40 % de SBM2. Le jonc obtenu présentant un diamètre de 1 mm est bobiné en sortie d'extrudeuse. Ce jonc est tissé pour former un tissu de mélange SBM –
25 DGEBA – MDEA (mélange A). Ce tissu est ensuite disposé sur un tissu de verre pour former un sandwich A/tissu verre/A. Ce sandwich est ensuite placé dans une presse pendant 2 heures à 220°C. Après refroidissement la T_g obtenue est de 164,8°C et la T_{α} obtenue est de 171,4°C. Le matériau composite obtenu ne présente aucun gonflement dans le toluène.

Exemple 6

Un précurseur époxyde DGEBA de la société DOW de masse 383 g/mol est mélangé à la stœchiométrie avec un durcisseur amine MDEA. Ce mélange est réalisé en extrudeuse bi vis corotative de type Werner 40 avec ajout de 20 % de SBM2. Le jonc obtenu présentant un diamètre de 1 mm est bobiné en sortie d'extrudeuse. Ce jonc est co-tissé avec une fibre de verre de la société Owens Corning de tex 1200 présentant un ensimage de type 121A – RX. Le ratio Verre sur formulation est de 1,5. Le co-tissé obtenu est facilement manipulable et ne présente aucun phénomène de goutte. Le co-tissé obtenu est placé sous presse pendant 2 heures à 220°C. Après refroidissement la Tg obtenue est de 164,8°C et la T α obtenue est de 171,7°C. Le matériau composite obtenu ne présente aucun gonflement dans le toluène.

Exemple 7

Un précurseur époxyde DGEBA de la société DOW de masse 383 g/mol est mélangé à la stœchiométrie avec un durcisseur amine MDEA. Ce mélange est réalisé en extrudeuse bi vis corotative de type Werner 40 avec ajout de 80 % de SBM2. Le jonc obtenu présentant un diamètre de 1 mm est bobiné en sortie d'extrudeuse. Ce jonc est co-tissé avec une fibre de verre de la société Owens Corning de tex 1200 présentant un ensimage de type 121A – RX. Le ratio Verre sur formulation est de 1,5. Le co-tissé obtenu est facilement manipulable et ne présente aucun phénomène de goutte. Le co-tissé obtenu est placé sous presse pendant 2 heures à 220°C. Après refroidissement la Tg obtenue est de 164,8°C et la T α obtenue est de 160°C. Le matériau composite obtenu ne présente aucun gonflement dans le toluène.

REVENDICATIONS

1. Fibre organique susceptible d'être obtenue, par exemple, par extrusion à partir d'une formulation comprenant

5 - de 10 à 99 % en poids du poids total de la formulation d'au moins une résine thermodurcissable (I)

- de 1 à 80% en poids du poids total de la formulation d'un agent de contrôle de rhéologie (II) comprenant par exemple au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans
10 lesquels:

➤ chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une ou plusieurs molécules intermédiaires reliées à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,

15 ➤ M est un polymère miscible avec la résine thermodurcissable,

➤ B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse T_g est inférieure à la température d'utilisation du matériau thermodur,

20 ➤ S est incompatible avec la résine thermodurcissable, et le bloc B et sa T_g ou sa température de fusion T_f est supérieure à la T_g de B,

- de 0 à 50 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un matériau (III), choisi parmi les thermoplastiques, les additifs cœur-écorce, les élastomères fonctionnalisés, les copolymères S-B et les caoutchoucs réactifs ATBN ou CTBN.

25

2. Fibre selon la revendication 1 caractérisée en ce que le bloc M est choisi parmi les polyméthacrylates de méthyle et les copolymères comprenant au moins 20% en poids de méthacrylate de méthyle.

30

3. Fibre selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que les blocs M des copolymères à blocs sont constitués de PMMA syndiotactique à au moins 75%.

4. Fibre selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les blocs M des copolymères à blocs comprennent en outre des monomères réactifs tels que le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertibutyle ou l'acide acrylique.

5

5. Fibre selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la Tg des blocs B est inférieure à 0°C, et de préférence inférieure à -40°C.

6. Fibre selon la revendication 5 caractérisée en ce que le bloc B est
10 choisi parmi les poly(acrylate d'alkyle) tels que le polyacrylate de butyle, d'ethyle hexyle ou d'octyle et les polydiènes.

7. Fibre selon la revendication 6 caractérisée en ce que le bloc B est un
polybutadiène, 1-4.

15

8. Fibre suivant la revendication 5 ou 6 caractérisée en ce que les diènes
du bloc B sont hydrogénés.

9. Fibre suivant l'une des revendications précédentes caractérisée en ce
20 que la Tg ou la Tf de S est supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.

10. Fibre suivant la revendication 9 caractérisée en ce que S est du
polystyrène.

25

11. Fibre suivant l'une des revendications précédentes caractérisée en
ce que la masse molaire moyenne en masse des copolymères à blocs peut être
comprise entre 10 000 g/mol et 500 000 g/mol.

30

12. Fibre suivant la revendication 11 caractérisée en ce que la masse
molaire moyenne en masse des copolymères à blocs peut être comprise entre
20 000 g/mol et 200 000 g/mol.

13. Fibre suivant l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la proportion de l'agent (II) est de 10 à 60% pour respectivement 90 à 40% de (I) et avantageusement de 20 à 50% pour respectivement 80 à 50% de (I).

5

14. Fibre suivant l'une des revendications 1 à 13 caractérisée en ce que la résine thermodurcissable est une résine époxy thermodurcissable et un durcisseur.

10

15. Utilisation de la fibre selon l'une des revendications précédentes pour la préparation de tissus et tricots suivant le procédé consistant en :

- tissage ou tricotage des fibres des revendications 1 à 14 avec des fibres de renfort organiques ou inorganiques,

15 - réaction sous pression à chaud du tissu ou tricot pour former un matériau composite ayant toutes les caractéristiques des composites à matrice thermodule.

16. Utilisation selon la revendication 15 caractérisée en ce que les fibres de renfort sont choisies parmi les fibres de verre, de carbone ou toutes matières organiques ou inorganiques similaires.

20

17. Tissus et tricots obtenus selon la revendication 15 ou 16.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

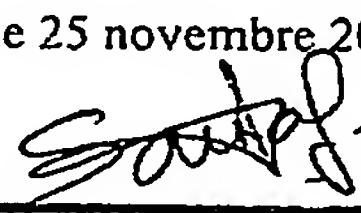
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 113 VI / 260399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		TS/fo - AM 1991	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0313 805	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
FIBRE ORGANIQUE A BASE DE RESINE EPOXY ET D'AGENT REGULATEUR DE RHEOLOGIE ET TISSUS CORRESPONDANTS			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BONNET	
Prénoms		Anthony	
Adresse	Rue	14, rue du Mont Rôti	
	Code postal et ville	27170	BEAUMONT LE ROGER
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LOERCH	
Prénoms		Elisabeth	
Adresse	Rue	9, rue Tragin	
	Code postal et ville	27800	BRIONNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GERVAT	
Prénoms		Laurent	
Adresse	Rue	144, rue du musée	
	Code postal et ville	40330	BRASSEMPOUY
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Paris-la-Défense, le 25 novembre 2003 Tarek SARRAF 			

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		TS/fo - AM 1991	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0313805	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) FIBRE ORGANIQUE A BASE DE RESINE EPOXY ET D'AGENT REGULATEUR DE RHEOLOGIE ET TISSUS CORRESPONDANTS			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		CIPRIANI	
Prénoms		Régis	
Adresse	Rue	1, rue de la gendarmerie	
	Code postal et ville	27180	TOURNEDOS BOIS HUBERT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BEAUME	
Prénoms		François	
Adresse	Rue	3, rue Léon Puel	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Paris-la-Défense, le 25 novembre 2003 Tarek SARRAF			

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/003027

International filing date: 25 November 2004 (25.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0313805
Filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 18 February 2005 (18.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse